

Исследование защитного действия ингибиторов углекислотной коррозии в динамических условиях

Царьков А.Ю.¹, Роднова В.Ю.¹, Нечаева О.А.²¹ООО «ПолиЭко-Наука», Москва, Россия, ²ФГБОУ ВО «СамГТУ», Самара, Россия
nechaevaoo@gmail.com

Аннотация

В статье рассматривается влияние различных факторов на скорость углекислотной коррозии нефтегазопромыслового оборудования, приведены характеристики применяемых в компаниях ингибиторов. Гравиметрическим методом исследована скорость коррозии стали в модели пластовой воды, насыщенной углекислым газом при скоростях потока 0,5 и 2 м/с. Представлены результаты оценки защитного действия водорастворимого азотсодержащего реагента, показано положительное влияние добавок азот- или фосфорсодержащего поверхностно-активного вещества.

Материалы и методы

Материалы: промышленные образцы азотсодержащих ингибиторов углекислотной коррозии, предназначенные для защиты оборудования систем нефтегазодобычи, водорастворимые азот-, фосфорсодержащие поверхностно-активные вещества. Методы: измерение скорости коррозии модели пластовой воды, насыщенной углекислым газом, в динамических условиях по

потере массы образцов стали 20, сравнительный анализ защитного действия композиционных реагентов.

Ключевые слова

ингибиторы коррозии, поверхностно-активные вещества, углекислотная коррозия, гравиметрический метод оценки скорости коррозии

Для цитирования

Царьков А.Ю., Роднова В.Ю., Нечаева О.А. Исследование защитного действия ингибиторов углекислотной коррозии в динамических условиях // Экспозиция Нефть Газ. 2021. № 4. С. 54–56. DOI: 10.24412/2076-6785-2021-4-54-56

Поступила в редакцию: 26.08.2021

CORROSION

UDC: 620.197.3 | Original Paper

Investigation of the protective effect of carbon dioxide corrosion inhibitors under dynamic conditions

Tsarkov A.Yu.¹, Rodnova V.Yu.¹, Nechaeva O.A.²¹“PolEko-Nauka” LLC, Moscow, Russia, ²Samara state technical university, Samara, Russia
nechaevaoo@gmail.com

Abstract

The paper presents the influence of various factors on the rate of carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment, the characteristics of the inhibitors used in the companies are given. The corrosion rate of steel in a brine saturated with carbon dioxide at flow rates of 0.5 m/s and 2 m/s was investigated by the gravimetric method. The results of evaluating the protective effect of a water-soluble nitrogen-containing reagent are presented; the positive effect of the addition of a nitrogen- or phosphorus-containing surfactant is shown.

Materials and methods

Materials: industrial samples of nitrogen-containing corrosion inhibitors designed to protect equipment in oil and gas production systems, water-soluble nitrogen- and phosphorus-containing surfactants. Methods: measurement of the corrosion rate of a brine saturated with carbon dioxide under dynamic conditions based on the weight loss of

steel-20 samples, comparative analysis of the protective effect of reagents.

Keywords

corrosion inhibitors, surfactants, carbon dioxide corrosion, gravimetric method for measurement the corrosion rate

For citation

Tsarkov A.Yu., Rodnova V.Yu., Nechaeva O.A. Investigation of the protective effect of carbon dioxide corrosion inhibitors under dynamic conditions. Exposition Oil Gas, 2021, issue 4, P. 54–56. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2021-4-54-56

Received: 26.08.2021

Введение

Коррозионное разрушение металлического оборудования является одной из основных проблем в нефтегазодобыче. Помимо потерь металла (либо в целом, либо локально), последствиями химической и электрохимической коррозии также часто бывают охрупчивание и растрескивание. Оборудование в процессе эксплуатации контактирует с разнообразными коррозионно-активными средами как гомогенными, так и гетерогенными. Наиболее агрессивны по отношению к металлу водные растворы. Агрессивность водной

фазы зависит от ее химического состава (содержание растворенных солей, pH, наличие кислорода, углекислого газа и сероводорода), парциального давления газов, температуры, скорости и характера потока [1].

Одним из основных факторов разрушения металла наземного и внутрискважинного оборудования является свободная углекислота (CO₂), содержащаяся в пластовых водах. Отмечено, что при одинаковом pH коррозия в углекислотной среде протекает более интенсивно, чем в растворах сильных кислот [2]. Поэтому в такой системе необходимы

мероприятия по предотвращению коррозии. Наиболее распространено применение ингибиторной защиты.

Поиск водорастворимых ингибиторов, обладающих более низкой способностью к биоаккумуляции по сравнению с маслорастворимыми, при этом эффективно снижающих скорость углекислотной коррозии при высоких скоростях потока, является важной практической задачей, что предопределяет актуальность исследований в данном направлении.

Целью исследований являлась оценка

защитных свойств водорастворимых ингибиторов углекислотной коррозии, состоящих из неионогенного азотсодержащего поверхностно-активного вещества (ПАВ), анионного фосфорсодержащего ПАВ и катионного азотсодержащего ПАВ, гравиметрическим методом в динамических условиях при скоростях потока 0,5 и 2 м/с.

Объекты и методы

В работе для сравнительной оценки защитной способности ингибиторов использовалась модель пластовой воды (МПВ), содержащая 1,88 г/л CaCl_2 , 2,5 г/л MgCl_2 , 2,5 г/л NaHCO_3 , 46,6 г/л NaCl , 1,46 г/л KCl . Модель готовилась из двух частей (анионной и катионной) на дистиллированной воде с использованием солей квалификации не ниже ч.д.а. Вода перед испытанием деаэрировалась азотом в течение 30 мин, затем насыщалась углекислым газом в течение 30 мин. Пластины, изготовленные из стали 20, шлифовались до шероховатости R_a не более 1,6 мкм и обезжиривались ацетоном.

Определение защитной способности неионогенного азотсодержащего ПАВ предварительно осуществлялось пузырьковым методом, при небольшой скорости сдвига (0,5 м/с). Для этого в плоскодонную колбу вместимостью 500 см³ помещались подготовленные зачищенные образцы пластинок, колба заполнялась испытуемой средой, затем создавалось перемешивание магнитной мешалкой.

Защитная способность при высокой скорости потока оценивалась на стендовой установке «Монитор Стенд-1» (рис. 1), позволяющей задать циркуляцию потока со скоростью от 0,5 до 4,7 м/с. Для испытания была выбрана скорость 2 м/с. Объем испытуемой среды 12 дм³.

Скорость коррозии оценивалась гравиметрическим методом и рассчитывалась по потере массы образцов металла при постоянном барботаже CO_2 (1–2 пузырька в секунду). Температура испытания составляла 30 °С, продолжительность 6 часов. В каждом режиме проводилось два параллельных испытания на трех пластинках металла.

Результаты и обсуждение

Предварительно было протестировано на совместимость с минерализованной водой более 50 композиций, имеющих в основе промышленно выпускаемые азотсодержащие ПАВ и их смеси (амиды, амидоамины, соли линейных и разветвленных четвертичных аминов, производные имидазолинов, алкилпиридины, жирные кислоты таллового масла, аминокислоты), из которых для дальнейших исследований были выбраны водорастворимые реагенты, наиболее эффективно снижающие скорость коррозии. Было выявлено, что дозировка, при которой достигается максимальное защитное действие при содержании активной основы не менее 30 %, составила 25 мг/л.

Для дальнейших исследований были отобраны вещества, имеющие наиболее приемлемые экологические характеристики. Использовались:

- неионогенное ПАВ (НПАВ), азотсодержащее, модифицированное с целью повышения растворимости в воде, с концентрацией активного вещества 98 %;
- катионное ПАВ (КПАВ), азотсодержащее, с концентрацией активного вещества 80 %, остальное — растворитель;
- анионное ПАВ (АПАВ),

Табл. 1. Скорость коррозии стали в модели пластовой воды, измеренная пузырьковым методом при низкой скорости потока (0,5 м/с)

Tab. 1. Corrosion rate of steel in brine measured by bubble test at low flow rate (0.5 m/s)

Испытуемая жидкость	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Защитный эффект, %
МПВ	0,120	-
МПВ + ИК1 (40 % НПАВ, 60 % спирт)	0,002	98,33

Табл. 2. Скорость коррозии стали в модельной пластовой воде при испытании на стендовой установке со скоростью потока жидкости 2 м/с

Tab. 2. Corrosion rate of steel in brine measured by dynamic test at flow rate of 2 m/s

Испытуемая жидкость	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Глубина коррозии, мм/год
МПВ	0,59	0,71
МПВ + ХПК 002Е	0,10	0,12
МПВ + Ипроден К1, марка А4	0,12	0,15
МПВ + ИК1 (40 % НПАВ, 60 % спирт)	0,30	0,37
МПВ + ИК2 (30 % НПАВ, 10 % КПАВ, 60 % спирт)	0,11	0,13
МПВ + ИК3 (20 % НПАВ, 20 % КПАВ, 60 % спирт)	0,22	0,27
МПВ + ИК4 (10 % НПАВ, 30 % КПАВ, 60 % спирт)	0,23	0,28
МПВ + ИК5 (30 % НПАВ, 10 % АПАВ, 60 % спирт)	0,13	0,16
МПВ + ИК6 (20 % НПАВ, 20 % АПАВ, 60 % спирт)	0,25	0,30
МПВ + ИК7 (10 % НПАВ, 30 % АПАВ, 60 % спирт)	0,31	0,38

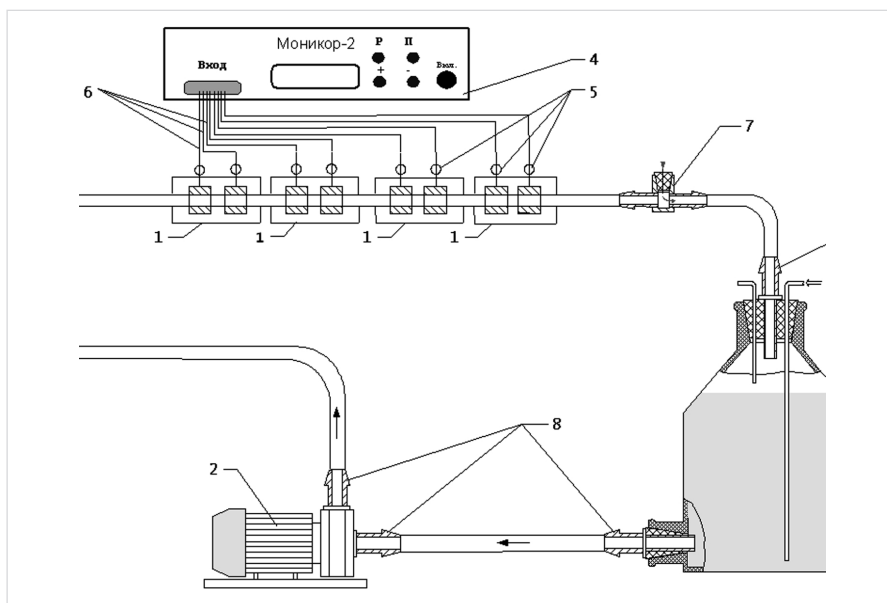


Рис. 1. Циркуляционная установка для проведения стендовых испытаний ингибиторов коррозии «Монитор Стенд-1»

1 — рабочие электрохимические ячейки с электродами; 2 — центробежный насос в коррозионно-стойком исполнении; 3 — буферная емкость с нижним тубусом; 4 — индикатор скорости коррозии Монитор-2; 5 — контакты электродов; 6 — кабель подключения прибора к электродам; 7 — узел ввода ингибитора коррозии; 8 — присоединительные штуцера

Fig. 1. Circulation test bench "Monicor Stand-1" for determination effect of corrosion inhibitors
1 — electrochemical cells with electrodes; 2 — corrosion-resistant centrifugal pump; 3 — buffer container with a lower tube; 4 — corrosion rate indicator Monicor-2; 5 — contacts of electrodes; 6 — cable for connecting the device to the electrodes; 7 — corrosion inhibitor injection unit; 8 — connecting nipples

фосфорсодержащее, с концентрацией активного вещества 95 %.

Концентрация активной основы во всех композициях составляла 40% мас. В качестве растворителя применялся низкомолекулярный спирт. Дозировка ингибитора 25 мг/л.

На первом этапе проверялась защитная способность ингибитора на основе азотсодержащего НПАВ при низкой скорости потока (пузырьковым методом). Результаты (табл. 1) показали, что скорость коррозии модели пластовой воды без ингибитора достаточно низкая — 0,12 г/м² ч, добавление ингибитора (25 мг/л) приводит к снижению до 0,02 г/м² ч.

При высокой скорости потока (2 м/с) коррозионная активность среды значительно возрастает, добавление ингибиторов (25 мг/л) оказывает различное воздействие (табл. 2, рис. 2).

Итоги

Как показали результаты, защитное действие НПАВ повышается при добавлении КПАВ в соотношении НПАВ : КПАВ = 3 : 1. НПАВ на основе модифицированного азотсодержащего соединения характеризуется более низкой степенью биоаккумуляции и токсичности по сравнению с маслорастворимыми соединениями, что предпочтительнее для применения. В сочетании с КПАВ при соотношении 3 : 1 достигается, по-видимому, формирование наиболее устойчивой к движению среды защитной пленки. Данная смесь сопоставима по защитному действию с товарными ингибиторами Ипроден К1-А4 и ХПК 002Е, широко применяемыми на месторождениях.

Было выявлено повышение защитной способности НПАВ в сочетании с фосфорсодержащим АПАВ. Действие фосфорсодержащих реагентов специалисты связывают с образованием малорастворимых солей Fe²⁺ и Ca²⁺, которые могут осажаться на стенках труб [3, 4]. Также увеличение защитного эффекта при использовании данной смеси может объясняться образованием пленки и на анодных и на катодных участках поверхности одновременно.

Выводы

На основании проведенных лабораторных испытаний коррозионной активности модели пластовой воды с минерализацией 55 г/л с постоянным барботажем CO₂ показано, что азотсодержащее модифицированное НПАВ проявляет защитную способность к металлу 98,3 % в пузырьковом тесте (скорость потока 0,5 м/с) и 48,8 % при испытании на стендовой установке (скорость потока 2 м/с) при дозировке ингибитора 25 мг/л. Увеличение защитных свойств НПАВ выше 75 % наблюдается при добавлении азотсодержащего КПАВ и фосфорсодержащего АПАВ. Оптимальное соотношение НПАВ и КПАВ/АПАВ = 3 : 1. Полученные результаты могут быть использованы при подборе водорастворимых ингибирующих композиций, отличающихся пониженными биоаккумуляцией и токсичностью.

Литература

1. Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.

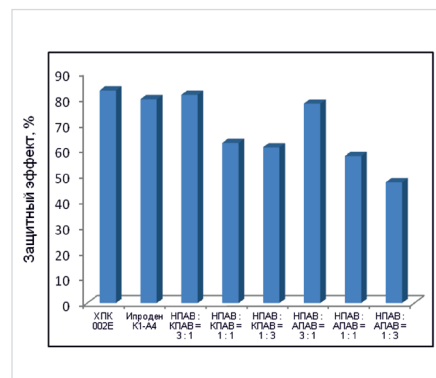


Рис. 2. Защитный эффект ингибиторов при скорости потока 2 м/с

Fig. 2. Protective effect of inhibitors at a flow rate of 2 m/s

2. Силин М.А. Промысловая химия. Ингибиторы коррозии М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. 107 с.
3. Alin B., Outlaw B., Jovancicevic V., Ramachandran S., Campbell S. Mechanism of CO₂ corrosion inhibition by phosphate esters. NACE CORROSION Conference, 1999, Product Number: 51300-99037-SG. (In Eng).
4. William M. McGregor. Novel synergistic water soluble corrosion inhibitors. 2004, 26–27 May, International symposium on oilfield corrosion, Aberdeen, United Kingdom, SPE-87570-MS. (In Eng).

ENGLISH

Results

The protective effect of nonionic surfactant increases with the addition of a cationic surfactant in the ratio of nonionic surfactants : cationic surfactants = 3 : 1. Nonionic surfactant based on a modified nitrogen-containing compound are characterized by a lower degree of bioaccumulation and toxicity compared to oil-soluble compounds, which is preferable for use. In combination with cationic surfactant at a ratio of 3 : 1, the formation of a protective film that is most resistant to the movement of the medium is apparently achieved. This mixture is comparable in its protective effect with the commercial inhibitors Iprodin K1-A4 and HPC 002E, which are widely used in the fields.

The increase of protective capacity of nonionic surfactant in combination with phosphorus-containing anionic surfactant has been revealed. The specialists connect the action of phosphorus-containing reagents with the formation of low-soluble salts of Fe²⁺ and Ca²⁺, which can precipitate

on pipe walls. Also the increase in the protective effect when using this mixture can be explained by the formation of a film on both the anodic and cathodic parts of the surface simultaneously.

Conclusions

It was shown that nitrogen-containing modified nonionic surfactant exhibits 98,3 % protective ability to metal in the bubble test (flow rate 0.5 m/s) and 48,8 % in the flow loop test (flow rate 2 m/s) at inhibitor dosage 25 mg/l in brine with salinity of 55 g/l.

Increase of protective properties of nonionic surfactant above 75 % is observed at addition of nitrogen-containing cationic surfactant and phosphorus-containing anionic surfactant. Optimal ratio of nonionic surfactant and cationic surfactant/anionic surfactant = 3 : 1. The results obtained can be used in the selection of water-soluble inhibiting compositions characterized by reduced bioaccumulation and toxicity.

References

1. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhovikhov S.V. Production chemistry: guidance manual. Vladivostok: Dalnauka, 2011, 288 p. (In Russ).
2. Silin M.A. Oilfield chemistry. Corrosion inhibitors. Moscow: Gubkin University, 2021, 107 p. (In Russ).
3. Alin B., Outlaw B., Jovancicevic V., Ramachandran S., Campbell S. Mechanism of CO₂ corrosion inhibition by phosphate esters. NACE CORROSION Conference, 1999, Product Number: 51300-99037-SG. (In Eng).
4. William M. McGregor. Novel synergistic water soluble corrosion inhibitors. 2004, 26–27 May, International symposium on oilfield corrosion, Aberdeen, United Kingdom, SPE-87570-MS. (In Eng).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Царьков Александр Юрьевич, к.т.н., генеральный директор ООО «ПолиЭко-Наука», Москва, Россия

Роднова Валентина Юрьевна, к.т.н., заместитель генерального директора по научной части ООО «ПолиЭко-Наука», Москва, Россия

Нечаева Ольга Александровна, к.т.н., директор института нефтегазовых технологий Самарского государственного технического университета, Самара, Россия

Для контактов: nechaevaola@gmail.com

Tsarkov Aleksandr Yurevich, phd, chief executive officer “PoliEko-Nauka” LLC, Moscow, Russia

Rodnova Valentina Yurevna, phd, deputy director for science “PoliEko-Nauka”, Moscow, Russia

Nechaeva Olga Aleksandrovna, phd, director of the institute of oil and gas technologies Samara state technical university, Samara, Russia

Corresponding author: Nechevaola@gmail.com